

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LE A 33 565-WO NP	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05036	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/06/1999

Anmelder

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C08G18/66 C08G18/42

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 379 149 A (DOW CHEMICAL CO) 25. Juli 1990 (1990-07-25)	1,4,8
A	Seite 3, Zeile 3 - Zeile 6; Ansprüche 1,3,4,10	2,3,5,10

X	US 4 945 016 A (MURACHI TATSUYA) 31. Juli 1990 (1990-07-31)	1
A	Spalte 2, Zeile 59 - Zeile 62 Spalte 7, Zeile 18 - Zeile 29 Spalte 15, Zeile 1 - Zeile 22; Ansprüche 1,4,6	2,4,5

X	US 4 124 572 A (MAO CHUNG-LING) 7. November 1978 (1978-11-07)	1,4
A	Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 32; Ansprüche 1,2; Beispiel 4	2,10

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 279 276 A (BASF CORP) 24. August 1988 (1988-08-24) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 41; Ansprüche 1,2,4,9 -----	1,2,4,8

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0379149 A	25-07-1990	US 4980445 A	25-12-1990
		AU 624921 B	25-06-1992
		AU 5098490 A	13-08-1990
		BR 9007025 A	28-01-1992
		CA 2007802 A	17-07-1990
		CN 1044284 A	01-08-1990
		DE 69015159 D	26-01-1995
		DE 69015159 T	04-05-1995
		EP 0454791 A	06-11-1991
		JP 4502780 T	21-05-1992
		KR 157982 B	15-01-1999
		WO 9008167 A	26-07-1990
US 4945016 A	31-07-1990	JP 1263178 A	19-10-1989
		JP 2001791 A	08-01-1990
		CA 1318450 A	25-05-1993
US 4124572 A	07-11-1978	AU 520510 B	04-02-1982
		AU 3707078 A	20-12-1979
		CA 1118939 A	23-02-1982
		DE 2824641 A	11-01-1979
		FR 2396774 A	02-02-1979
		JP 54014496 A	02-02-1979
		NL 7806628 A	09-01-1979
		SE 7807385 A	06-01-1979
EP 0279276 A	24-08-1988	US 4812350 A	14-03-1989

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference FJS-11478	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP 00/ 04234	International filing date (day/month/year) 09/05/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 14/05/1999
Applicant SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☒ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

1

☐ None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/40 C08G18/66 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 379 149 A (DOW CHEMICAL CO) 25 July 1990 (1990-07-25)	1,4,8
A	page 3, line 3 - line 6; claims 1,3,4,10 ----	2,3,5,10
X	US 4 945 016 A (MURACHI TATSUYA) 31 July 1990 (1990-07-31)	1
A	column 2, line 59 - line 62 column 7, line 18 - line 29 column 15, line 1 - line 22; claims 1,4,6 ----	2,4,5
X	US 4 124 572 A (MAO CHUNG-LING) 7 November 1978 (1978-11-07)	1,4
A	column 3, line 3 - column 4, line 32; claims 1,2; example 4 ----	2,10
A	EP 0 279 276 A (BASF CORP) 24 August 1988 (1988-08-24) page 4, line 34 - line 41; claims 1,2,4,9 -----	1,2,4,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2000

Date of mailing of the international search report

25/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0379149 A	25-07-1990	US 4980445 A	25-12-1990
		AU 624921 B	25-06-1992
		AU 5098490 A	13-08-1990
		BR 9007025 A	28-01-1992
		CA 2007802 A	17-07-1990
		CN 1044284 A	01-08-1990
		DE 69015159 D	26-01-1995
		DE 69015159 T	04-05-1995
		EP 0454791 A	06-11-1991
		JP 4502780 T	21-05-1992
		KR 157982 B	15-01-1999
		WO 9008167 A	26-07-1990
US 4945016 A	31-07-1990	JP 1263178 A	19-10-1989
		JP 2001791 A	08-01-1990
		CA 1318450 A	25-05-1993
US 4124572 A	07-11-1978	AU 520510 B	04-02-1982
		AU 3707078 A	20-12-1979
		CA 1118939 A	23-02-1982
		DE 2824641 A	11-01-1979
		FR 2396774 A	02-02-1979
		JP 54014496 A	02-02-1979
		NL 7806628 A	09-01-1979
		SE 7807385 A	06-01-1979
EP 0279276 A	24-08-1988	US 4812350 A	14-03-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0379149	A	25-07-1990	US 4980445 A	25-12-1990
			AU 624921 B	25-06-1992
			AU 5098490 A	13-08-1990
			BR 9007025 A	28-01-1992
			CA 2007802 A	17-07-1990
			CN 1044284 A	01-08-1990
			DE 69015159 D	26-01-1995
			DE 69015159 T	04-05-1995
			EP 0454791 A	06-11-1991
			JP 4502780 T	21-05-1992
			KR 157982 B	15-01-1999
			WO 9008167 A	26-07-1990
US 4945016	A	31-07-1990	JP 1263178 A	19-10-1989
			JP 2001791 A	08-01-1990
			CA 1318450 A	25-05-1993
US 4124572	A	07-11-1978	AU 520510 B	04-02-1982
			AU 3707078 A	20-12-1979
			CA 1118939 A	23-02-1982
			DE 2824641 A	11-01-1979
			FR 2396774 A	02-02-1979
			JP 54014496 A	02-02-1979
			NL 7806628 A	09-01-1979
			SE 7807385 A	06-01-1979
EP 0279276	A	24-08-1988	US 4812350 A	14-03-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/04234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C69/15 C07C67/055 C07C51/215 C07C53/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 05620 A (BP CHEMICALS LIMITED) 12 February 1998 (1998-02-12) cited in the application page 14 -page 16; claims figure 1	1
X	WO 99 13980 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 25 March 1999 (1999-03-25) page 27 -page 34; claims 1,3-39	1,3,5
X	DE 196 30 832 A (HOECHST AG) 5 February 1998 (1998-02-05) page 2, line 48 -page 3, line 24 page 3, line 52 - line 9 page 6; table 1 page 6 -page 7; claims	1,3,5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2000

Date of mailing of the international search report

25/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9805620	A	12-02-1998	AU 3778997 A	25-02-1998
			BR 9706542 A	20-07-1999
			CA 2232185 A	12-02-1998
			CN 1198732 A	11-11-1998
			EP 0877727 A	18-11-1998
			JP 11514675 T	14-12-1999
			NO 981223 A	18-03-1998
			US 6040474 A	21-03-2000
<hr/>				
WO 9913980	A	25-03-1999	US 6013597 A	11-01-2000
			EP 0938378 A	01-09-1999
			US 5907056 A	25-05-1999
<hr/>				
DE 19630832	A	05-02-1998	AU 716609 B	02-03-2000
			AU 4010597 A	25-02-1998
			BG 103119 A	29-10-1999
			BR 9710906 A	17-08-1999
			CN 1231656 A	13-10-1999
			CZ 9900316 A	14-07-1999
			WO 9805619 A	12-02-1998
			EP 0915821 A	19-05-1999
			NO 990363 A	26-01-1999
			PL 331374 A	05-07-1999
			SI 9720051 A	31-10-1999

P. ENT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 08 February 2001 (08.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05036	Applicant's or agent's file reference Le A 33 565-WO NP
International filing date (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
Applicant ARNTZ, Hans-Detlef et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 08 December 2000 (08.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. E. Stoffel Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9

Applicant's or agent's file reference Le A 33 565-W0 NP	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05036	International filing date (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/40		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 08 December 2000 (08.12.00)	Date of completion of this report 24 July 2001 (24.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____ 1-11 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-10 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/1 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	2, 3	YES
	Claims	1, 4-10	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	2, 3	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Novelty**

EP-A-0 379 149 (1) describes a process for producing PU, in particular for shoe soles with improved wear resistance, through reaction of a mixture of polyester- and polyetherdiols and a chain-lengthener. Excess polyesterdiol is used with respect to the polyetherdiol (0.86-0.98 mole to 0.02-0.14 mole).

Hence, (1) appears to prejudice the novelty of Claims 1 and 4-9.

US-A-4 945 016 (2) describes the production of PU, in particular for auto parts with improved adhesion, with a mixture of polyether- and polyesterdiols and a chain-lengthener; according to "embodiment" 6 and 8-11, excess polyesterdiol is used with respect to the polyetherdiol.

Hence, (2) prejudices the novelty of Claims 1, 4-7, 10.

US-A-4 124 572 (3) similarly concerns the production of PU for auto parts, the preferred ratio of ether

to esterdiol being 80-20/40-60 (cf. Claim 5) and 70/30-90/10, according to Table I (cf. A-D). The properties of the PU are improved *inter alia* with regard to stretching and tearing resistance.

Hence, (3) prejudices the novelty of Claims 1, 4-7, and 10.

EP-A-0 279 276 (4) concerns the production of PU auto parts with improved adhesion; according to the examples, an excess of polyetherdiol to polyesterdiol is used.

Document (4) appears to prejudice the novelty of Claims 1, 4-7, and 10.

2. Inventive step

If novelty can be established, then the presence of an inventive step must be assessed.

The features of subclaims 2 and 3 appear to be obvious *per se*.

According to page 2, lines 1-3 and Table 1, the applicant appears to have found that, when **3-30% of special polyesterpolyols** are present, significant improvement in the resistance to swelling can be achieved; clearly, the polyesterpolyols in this case are specific components that inhibit separation as per Claim 2.

It is also clear from Table 1 that for larger percentages of polyesterpolyol, for example 40% with respect to the prior art, no improvement is obtained, and with polyesterpolyols having a

tendency to separate only very little improvement can be achieved.

If the subject matter of the application specified the corresponding kind and amount of the polyesterpolyol components, an inventive step could be acknowledged.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3. Furthermore, it is implicit from page 2, lines 27ff, that the polyetherpolyol components are also specific compounds, in fact, polyetherpolyols with a hydroxy functionality of 2.0 or mixtures with an average hydroxy functionality of 2.02-2.95 consisting of the specific components mentioned under a) and b).

To overcome an objection due to lack of clarity, these features would have to be included in the independent claims as features essential to solving the problem.

4. Claim 2 is not clear because it does not match the corresponding description on page 5, lines 21-27 and in particular with regard to the upper limit of the quantity of adipinic acid (50 versus 47.3) and of hexanediol (40 versus 30).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 26 JUL 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

715



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 565-W0 NP	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05036	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/40		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ast, W Tel. Nr. +49 89 2399 8669 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05036

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2,3
	Nein: Ansprüche	1,4-10
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	2,3
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

V:

1. Neuheit

EP-A-0 379 149 (1) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PU insb. für Schuhsohlen mit verbessertem Abriebwiderstand durch Reaktion von einer Mischung aus Polyester- und Polyetherdiol sowie einem Kettenverlängerer. Das Polyesterdiol wird im Überschuß zum Polyetherdiol eingesetzt (0.86-0.98 mol eq. zu 0.02-0.14 mol eq.).

Damit erscheint (1) neuheitsschädlich zumindest für die Ansprüche 1,4-9.

US-A-4 945 016 (2) beschreibt die Herstellung von PU insbesondere für Autoteile mit verbesserter Adhäsion mit einer Mischung von Polyether- und Polyesterdiolen sowie einem Kettenverlängerer, wobei gemäß "embodiment" 6 und 8-11 das Polyetherdiol im Überschuß zum Polyesterdiol vorliegt.

Damit ist (2) neuheitsschädlich für die Ansprüche 1,4-7,10.

US-A-4 124 572 (3) betrifft ebenfalls die Herstellung von PU für Autoteile, wobei das Verhältnis von Ether- zu Esterdiol bevorzugt 80-20/40-60 (vgl. Anspruch 5) und gemäß Tab. I, vgl. A-D, 70/30-90/10 ist. Die Eigenschaften des PU werden u.a. hinsichtlich der Zug- und Zerreißfestigkeit verbessert.

Damit ist (3) neuheitsschädlich für die Ansprüche 1,4-7,10.

EP-A-0 279 276 (4) betrifft die Herstellung von PU-Autoteilen mit verbesserter Adhäsion, wobei gemäß Beispielen mit einem Überschuß von Polyetherdiol zu Polyesterdiol gearbeitet wird.

(4) erscheint neuheitsschädlich für die Ansprüche 1,4-7,10.

2. Erfinderische Tätigkeit.

Wenn die Neuheit hergestellt werden kann, ist die erfinderische Tätigkeit zu beurteilen.

Die Merkmale der Unteransprüche 2 und 3 an sich erscheinen als solche naheliegend.

Die Anmelderin scheint gemäß S 2 Z 1-3 und Tab. 1 gefunden zu haben, daß mit einem Anteil von **3-30% spezieller Polyesterpolyole** eine signifikante Quellbeständigkeitsverbesserung erzielt werden kann, wobei es sich bei den

Polyesterpolyolen offensichtlich um bestimmte die Separation verhindernde Komponenten gemäß Anspruch 2 handelt.

Aus der Tab. 1 ergibt sich nämlich auch, daß bei höheren Polyesterpolyol-Anteilen von z.B. 40% gegenüber dem Stand der Technik keine und bei Einsatz von Polyesterpolyolen mit Separationsneigung nur sehr geringe Verbesserungen zu erzielen sind.

Falls der Anmeldungsgegenstand entsprechend nach Art und Menge der Polyesterpolyol-Komponente spezifiziert würde, könnte eine erfinderische Tätigkeit für einen solchen Gegenstand anerkannt werden.

VIII:

3. Außerdem ist S 2 Z 27 ff zu entnehmen, daß es sich auch bei der Polyetherpolyol-Komponente um spezifische Verbindungen handelt und zwar um Polyetherpolyole mit einer Hydroxyfunktionalität von 2.0 oder um Gemische mit einer mittleren Hydroxyfunktionalität von 2.02-2.95 bestehend aus den dann unter a) und b) genannten spezifischen Komponenten.
Diese Merkmale müßten zur Überwindung eines Klarheitseinwandes als zur Lösung der Aufgabe wesentliche Merkmale in die unabhängigen Ansprüche aufgenommen werden.
4. Anspruch 2 ist nicht klar, weil er nicht in Übereinstimmung mit der entsprechenden Beschreibung S 5 Z 21-27 ist und zwar hinsichtlich der Obergrenze der Menge von Adipinsäure (50 versus 47.3) und von Hexandiol (40 versus 30).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

not. J

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/77064 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/40,
18/66, 18/42

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05036

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Juni 2000 (02.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 188.7 15. Juni 1999 (15.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARNTZ, Hans-Detlef
[DE/DE]; Fliederweg 33, D-53797 Lohmar (DE).
BRECHT, Klaus [DE/DE]; Carl-Lauterbach-Str. 12,
D-51399 Burscheid (DE). JOHN, Bernhard [DE/DE];
Piet-Mondrian-Str. 110, D-51375 Leverkusen (DE).
SEIFERT, Peter [DE/DE]; Bergaggerstrasse 22, D-53797
Lohmar (DE). SCHNEIDER, Michael [DE/DE]; Roggen-
dorfstrasse 61, D-51061 Köln (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



LA 33565

WO 00/77064 A1

(54) Title: POLYUREA POLYURETHANES HAVING IMPROVED PHYSICAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYHARNSTOFFPOLYURETHANE MIT VERBESSERTEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing oil and gasoline resistant, cellular to solid (polyurea)polyurethanes (PUR) having improved physical properties as required, for example, in personal protection equipment and in the automobile industry.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z.B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.

Polyharnstoffpolyurethane mit verbesserten physikalischen Eigenschaften

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z.B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.

Die große Vielfalt von Polyurethankunststoffen, deren Aufbau und Herstellverfahren ist seit vielen Jahren Stand der Technik. In WO 98/23659 sind Polyetherpolyurethane beschrieben, die bedingt benzinbeständig sind. Jedoch quellen diese beim Kontakt mit Kohlenwasserstoffen deutlich und verändern dabei ihre mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Zudem werden bei der Verarbeitung von Polyetherpolyurethanen zu Formteilen die Formen stark verschmutzt.

Die daher bislang in solchen Anwendungen meist eingesetzten Polyester-PUR weisen die folgenden Nachteile auf:

- hohe Viskosität der verarbeitungsfertigen Komponenten führt zu Nachteilen in der Abbildungstreue bei Formteilen;
- die zur Verarbeitung notwendige Temperatur von 40-60°C reduziert die Haltbarkeit der Systemkomponenten;
- ungenügende Hydrolyse- und Mikrobenbeständigkeit führt zu einer eingeschränkten Lebensdauer der Produkte;
- die Steuerung der Polyadditionsreaktion durch Katalysatoren ist eingeschränkt, da diese vielfach die Glykolyse des Esters fördern.

Es wurde nun gefunden, daß bereits ein Zusatz von nur 3 bis 30 % Gew. spezieller Polyesterpolyole in bekannte Polyetherpolyurethane deren Quellbeständigkeit in Öl und Benzin deutlich verbessert.

5 Gegenstand der Erfindung sind öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 6000 g/mol,

10

A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol,

15

B) einer Polyisocyanat-Komponente

C) Kettenverlängerungsmitteln,

gegebenenfalls

20

D) Treibmitteln und

E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

25

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

30

Die Polyetherpolyolkomponente A1) hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol und weist eine Hydroxylfunktionalität von 2,0 auf oder stellt im wesentlichen ein Gemisch mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95 dar, bestehend aus

- 5 a) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 10 bis 115, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85: 15 hergestellt worden ist und
- 10 b) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyhamstoffen oder Polyhydrozocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 12 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60:40 bis 85: 15 hergestellt worden ist.

15

Als Komponente A2) finden Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol Einsatz, welche beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 Kohlenstoffatomen hergestellt werden können. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäuremono- und/oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 Gew.-Teilen Bernsteinsäure zu 35 bis 50 Gew.-Teilen Glutarsäure zu 20 bis 32 Gew.-Teilen Adipinsäure. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Adipinsäure.

30

Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole und Alkylen-
glykole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylen-
glykol, Methyl-Propandiol-1,3, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neo-
pentylglykol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Vor-
zugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol,
1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Mischungen aus mindestens zwei
der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-
Butandiol, Isobutylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol,
1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Eingesetzt werden können
ferner Polyesterpolyole aus Lactonen z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren,
z.B. o-Hydroxycaprinsäure und Hydroxyessigsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z.B. aromatischen und
vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen
Alkohole katalysatorfrei oder in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweck-
mäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Kohlen-
monoxid, Helium, Argon und auch in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis
300°C, vorzugsweise 180 bis 230°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, bis
zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise
kleiner als 1 ist, polykondensiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den
obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40
bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500
mbar, vorzugsweise 10 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysato-
ren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-,
Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder
Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase
in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol,
Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers
durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate mit mehrwertigen Alkoholen vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert. Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 3, insbesondere 2 bis 2,6 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 bis 6 000, vorzugsweise 800 bis 3500.

Als geeignete Polyesterpolyole sind ferner Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate zu nennen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Trioxyethylenglykol und/oder Tetraoxyethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzung (angegeben sind die Verbindungen, von denen sich die Bausteine der Wiederholungseinheiten des Polyols ableiten sind besonders gut für die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyhamstoff)polyurethane geeignet:

Adipinsäure	20-50 mol-%, bevorzugt 40-48 mol-%
Glutarsäure	0-20 mol-%, bevorzugt 0 mol-%
Bernsteinsäure	0-10 mol-%, bevorzugt 0 mol-%
Neopentylglykol	10-30 mol-%, bevorzugt 19-23 mol-%
Hexandiol	10-40 mol-%, bevorzugt 30-35 mol-%
Ethandiol	0-15 mol-%, bevorzugt 0-5 mol-%
Butandiol	10-20 mol-%, bevorzugt 0-5 mol-%

Bevorzugt werden Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzungen eingesetzt:

1. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Butandiol;
2. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Ethandiol;
3. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,1 mol-% Hexandiol, 1,7 mol-% Butandiol, 1,7 mol-% Ethandiol.

10 Polyesterpolyole dieser Zusammensetzung sind mit den unter A1) beschriebenen Polyetherpolyolen in weiten Grenzen mischbar und zeigen keine Separationstendenz. Im Gegensatz hierzu separieren die handelsüblichen Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate (z.B. Bayflex[®] 2002H, Bayer AG) bereits ab einer Konzentration von 5 Gew.-% in den genannten Polyetherpolyolen.

15 Durch den Zusatz dieser Polyesterpolyole werden die physikalisch mechanischen Eigenschaften des PUR im positiven Sinne beeinflußt, ohne daß die negativen Eigenschaften von Polyesterpolyolen erkennbar werden. Der Einsatz dieser zu Polyetherpolyolen kompatiblen Ester ermöglicht eine gezielte Eigenschaftsoptimierung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane, da Polyolmischungen eingesetzt werden können, die zwischen 0 und 100 % Ether und entsprechend zwischen 100 und 0 % Ester, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Ether und 5 bis 30 Gew.-% Ester enthalten. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit solchen Polyolmischungen transparente Materialien in jeder dieser Zusammensetzungen hergestellt werden können.

25 Als Komponente B) dienen die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate wie Diisocyanatodiphenylmethan, Toluoldiisocyanat sowie Mischungen aus diesen mit teilweise carbodiimidisierten Isocyanaten in vorverlängerter Form mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-%. Zur Vorverlängerung werden Polyether oder Polyester bzw. Mischungen des unter Komponente A1) und A2) beschriebenen Aufbaus genutzt, die eine Hydroxylfunktionalität von 2 bis 2,5 aufweisen.

Als Komponente C) werden Ethandiol, Diethylenglykol, Butandiol, Methylpropan-
diol, Propylenglykol, Triethanolamin, Glycerin, Diaminoethyltoluolen oder Mi-
schungen aus diesen Verbindungen, als Komponente D) gegebenenfalls Wasser
5 und/oder ein physikalisches Treibmittel, z.B. R 134a (Hydrofluoralkangemisch) ein-
gesetzt.

Als Katalysatoren und gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs und Zusatzmittel E)
dienen die aus der Literatur bekannten Aktivatoren, wie z.B. tertiäre Amine, Zinn-,
10 Titanverbindungen und je nach Anforderungsprofil oberflächenaktive Substanzen,
Schaumstabilisatoren, Zellregler, innere Trennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Hydro-
lyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Oxida-
tions-, Lichtschutzmittel und Antistatika

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane erfolgt nach
den dem Fachmann im Prinzip bekannten Methoden. Dabei werden im allgemeinen
die Komponenten A) sowie C) bis E) zu einer Polyolkomponente vereinigt und
einstufig mit der Isocyanatkomponente B) zur Reaktion gebracht, wobei man sich der
üblichen Zweikomponenten-Mischaggregate bedient. Die Komponente A2) kann
20 hierbei sowohl Bestandteil der Polyol- als auch der Isocyanatkomponente sein.

Die resultierenden PUR-Qualitäten sind insbesondere zur Herstellung von Schuh-
sohlen geeignet, die der Sicherheitsschuhnorm EN 344 genügen, können aufgrund
ihrer hohen dynamischen Belastbarkeit aber auch für Räder, Rollen und Reifen
25 eingesetzt werden.

Beispiele 1-6**Ausgangsmaterialien**5 **Polyhydroxylverbindungen A**

A1: Mit Trimethylolpropan und Propylenglykol gestarteter Propylenoxid/
Ethylenoxid-Random-Blockpolyether; OH-Zahl 28; Funktionalität 2,1;

10 A2a: Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipat; OH-Zahl 56; Funktionalität 2;

 A2b: Polyesterpolyol enthalten 47,1 mol-% von Adipinsäure abgeleitete Ein-
heiten, 19,4 mol-% von Neopentylglykol abgeleitete Einheiten, 30,6
mol-% von Hexandiol abgeleitete Einheiten und 2,9 mol-% von Butan-
diol abgeleitete Einheiten;

15

Polyisocyanat B

 B: Softsegmentprepolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 4000, Um-
setzungsprodukt von MDI mit TPG und einem PO/EO Random-Block-
Polyetherdiol, NCO-Wert: 17 Gew.-%;

20

Kettenverlängerungsmittel C

 Butandiol;

25

Katalysator E

 Mischung aus Diazabicyclooctan (DABCO) und Dibutylzinndilaurat
(DBTDL) im Verhältnis von ca. 96:4.

Versuchsdurchführung

Gemäß den Angaben in Tabelle 1 wurden die Komponenten A1, A2 und C gemischt und auf einer üblichen Zweikomponentenmisch- und -dosieranlage nach dem Niederdruckverfahren mit den Isocyanaten B1 bzw. B2 umgesetzt und in eine Aluminiumform eingetragen, deren Oberfläche nicht zusätzlich behandelt oder mit externen Trennmitteln versehen war. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 bis 4 Minuten wurde das Formteil entnommen. Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurde 48 Stunden nach der Fertigung der Prüfplatten (200 x 200 x 10 mm³) durchgeführt, aus denen die üblichen in den Normen (DIN 53504 S1 Stab, DIN 53507 Weiterreißfestigkeit, Abrieb DIN 53516; Öl- und Benzinbeständigkeit DIN EN 344) beschriebenen Prüfkörper hergestellt und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	1*	2	3	4	5	6
A1 [Gew.-%]	91,3	81,27	81,27	71,27	61,27	47,18
A2a [Gew.-%]	-	10,0	-	-	-	-
A2b [Gew.-%]	-	-	10,0	20,0	30,0	40,0
C [Gew.-%]	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	12,0
E [Gew.-%]	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,52
D: Wasser [Gew.-%]	-	-	-	-	-	0,3
Phasenstabil	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
B [Gew.-%]	55	55	55	54	53	89
Rohdichte [kg/m ³]	950	950	950	950	950	600
Härte [Shore A]	60	60	60	60	60	55
Zugfestigkeit [MPa]	9,5	10,0	9,9	11,5	9,1	5,4
Bruchdehnung [%]	660	630	640	610	550	520
Weiterreißwiderstand [kN/m]	13,5	12,0	13,2	12,9	12,2	6,5
Abrieb [mg]	150	140	130	120	105	180
Volumenänderung in Isooctan [%]	11	10	9	6	3,5	11

* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

- 5 Während mit den üblichen Esterformulierungen die Formen wöchentlich gereinigt werden müssen, ist es bei Verarbeitung von Polyetherformulierungen üblich, die Formen täglich zu reinigen. Mit den neuen Hybriformulierungen können ohne erkennbaren Formenaufbau ca. 800 Entformungen durchgeführt werden, was etwa einem Reinigungscyclus von 4 Tagen entspricht.

10

In einem Erdvergrabetest unter definierten Bedingungen (30°C, 95 % rel. Luftfeuchtigkeit in mit Schimmelpilzen angereicherter Humuserde während 8 Wochen) kann gezeigt werden, daß der Zusatz des Esters die Langzeitbeständigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau nicht beeinträchtigt. Reine Esterpolyurethane weisen unter

diesen Bedingungen bereits nach vier Wochen deutliche Risse in der Materialoberfläche auf. Ähnlich positive Ergebnisse werden auch in einem sterilen Hydrolysetest erhalten, bei dem die Prüfkörper bei 70°C, 95 % rel. Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 7 bis 14 Tagen gealtert werden (Fig.1).

5

Bei Versuchen mit verschiedenen Sohlenformen zeigte sich eine Abnahme der Blasenhäufigkeit im Rahmenbereich der Sohle, wenn die reine Polyetherformulierung durch die höherviskosen Ether/Ester-Formulierungen ersetzt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung öl- und benzinbeständiger zelliger bis massiver
(Polyharnstoff)polyurethane durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus
5
A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht von 1000 bis 8000 g/mol,
A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Moleku-
10 largewicht von 1000 bis 6000 g/mol,
B) einer Polyisocyanat-Komponente
C) Kettenverlängerungsmitteln,
15
gegebenenfalls
D) Treibmitteln und
E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,
20
wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von
70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Komponente A2) ein Polyesterpolyol
enthält, das 20-47,3 mol-% von Adipinsäure abgeleitete Einheiten, 0-20
mol-% von Glutarsäure abgeleitete Einheiten, 0-10 mol-% von Bernsteinsäure
abgeleitete Einheiten, 10-30 mol-% von Neopentylglykol abgeleitete Ein-
heiten, 10-30 mol-% von Hexandiol abgeleitete Einheiten, 0-15 mol-% von
30 Ethandiol abgeleitete Einheiten und 10-20 mol-% von Butandiol abgeleitete
Einheiten aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponente A2) als Bestandteil der Polyisocyanatkomponente B) eingesetzt wird.
- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponenten A1), A2), C) und gegebenenfalls D) und E) zu einer Polyolkomponente vereinigt und diese mit der Polyisocyanatkomponente B) umgesetzt wird.
- 10 5. Öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Transparente (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5.
- 15 7. Hydrolyse- und mikrobebeständige Werkstoffe enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.
8. Schuhsohle enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.
- 20 9. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 zur Herstellung von Sicherheitskleidung.
10. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 im Automobilbau.

- 1 / 1 -

Fig. 1